

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/25644 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 7/004, 7/24, 財 2-2-19-105 Saitama (JP). 村上和夫 (MURAKAMI, Kazuo) [JP/JP]; 〒350-1108 埼玉県川越市伊勢原町 5-5-5-8-407 Saitama (JP).
C08F 22/40, 220/10, 299/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08095
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2000-283426 2000 年 9 月 19 日 (19.09.2000) JP
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目 23 番 3 号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下 3 丁目 35 番 58 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 藤井耕一 (FUJII, Koichi) [JP/JP]; 〒351-0021 埼玉県朝霞市西弁
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF RECORDING/REPRODUCING WITH BLUE-PURPLE LASER LIGHT AND INFORMATION RECORDING MEDIUM SUITABLE FOR THE SAME

(54) 発明の名称: 青紫色レーザー光による記録再生方法およびそれに適した情報記録媒体

(57) Abstract: An ultraviolet-curable composition comprising a maleimide compound which itself functions to initiate photopolymerization as a major ingredient and any of various acrylate compounds, etc. as a minor ingredient is used to form a light-transmitting layer. The information recording medium comprises a substrate and formed thereon at least a reflection film, an information-recording layer, and a light-transmitting layer formed from the ultraviolet-curable composition. When a laser light having a wavelength of 370 to 430 nm is used as an irradiation light, information can be recorded at a high recording density or the information can be reproduced.

(57) 要約:

化合物自体に光重合開始機能を持つマレイミド化合物を主成分とし、従成分としての各種アクリレート化合物等を併用した紫外線硬化型組成物を調製し、それにより光透過層を形成する。基板上に少なくとも反射膜と情報記録層および紫外線硬化型組成物からなる光透過層を有する情報記録媒体において、発振波長が 370 ~ 430 nm であるレーザー光を照射光源として使用したとき、高記録密度での、情報の記録または再生を行うことができる。

WO 02/25644 A1

明細書

青紫色レーザー光による記録再生方法およびそれに適した情報記録媒体

技術分野

本発明は、基板上に少なくとも反射膜および紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層（以下、「硬化膜からなる光透過層」を、省略形の「光透過層」と表現して併用する）またはこれに加えて情報記録層を有する情報記録媒体ないしは光ディスクに対して、情報を記録または再生する方法に関する。詳しくは、前記光透過層を透過してレーザー光を照射して情報の記録および再生を行う方法において、光源として青紫色半導体レーザー光を使用する条件下で、前記情報記録媒体への記録または再生を可能とした、情報記録媒体への記録もしくは再生方法に関する。

また、本発明は、青紫波長領域のレーザー光に対して高透過性である、前記光透過層を有する情報記録媒体に関する。

背景技術

近年、情報技術の発展により、大容量の情報記録の伝達が可能となった。これに伴い、大記録容量である映像、音楽、コンピュータデータ等を記録および再生できる高記録密度・光ディスク等の情報記録媒体が要求されている。

高記録密度・情報記録媒体として、現在、伸長を見せているDVD (Digital Versatile Disc) は、0.6mmの2枚の基板を接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVDにおいては、高記録密度を達成するため、CD (Compact Disc) に比べてより短波長である λ (発振波長) = 650nmの半導体レーザー光を情報の記録または再生用の光源として採用し光学系も高開口数化させている。

しかし、さらに大容量であるHDTV (High Definition Television) 画質の映像を記録または再生するには、一層の高記録密度化が必要である。そのため、DVDの次世代に位置する更なる高記録密度化の方法および情報記録媒体（光ディスク）の検討が行われている。

例えば、特開平11-191240号公報では、カチオン光重合反応する特定のアクリレート組成物で硬化膜からなる光透過層を形成すると同時にその光透過層を薄型化することで高開口数化に対応させることによって、DVDで使用している $\lambda = 650 \text{ nm}$ のレーザー光よりも更に短波長である $\lambda = 400 \text{ nm}$ 近傍のレーザー光、例えば370~430 nmに発振波長を有する青紫色半導体レーザー光を情報の記録および再生用の照射光として使用できるものとし、これらにより、要請される記録容量の大容量化が達成可能であるとの提案を行っている。

そして、前記公報における高記録密度化方法の検討結果は、ディスク構造および記録再生方法の変更も提案している。そのディスク構造は、ディスク基板上に反射膜および情報記録層（情報記録部が再生専用の情報ピットである場合には、ピット凹凸部の上層に反射膜）を形成し、その上に、各種の使用特性を考慮して、厚さが0.1 mm程度の紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層を形成するというものである。そして記録または再生時に、ディスクの基板側からではなく、光透過層側から記録または再生用のレーザー光を照射する構成とすることにより、光学系の高開口数化を可能として高記録密度化をはかろうというものである。その光透過層は、塗布可能な紫外線硬化型組成物をスピンコーター等により塗布した後、紫外線等を照射することにより硬化させて成る硬化膜である。この構成により実際に光ディスクを作製し、基板側からではなく、光透過層側から記録または再生用のレーザー光を照射して情報の記録または再生を行い、片面のみで25 Gバイトという高記録密度化を達成し、現在のDVDに対して約2.5倍の記録容量を有した情報記録媒体の調製が実現できたとの発表（ISOM/ODS' 99）もあった。市場では、『次世代DVD』と呼んでいる。

ところで、この光透過層の形成材料としては、一般には、光重合開始剤を必須成分として含むアクリレート系紫外線硬化型組成物が想定されている。すなわち、従来から、CD用の保護コート剤として使用されてきたアクリレート系紫外線硬化型組成物である。しかしながら、この従来型のアクリレート系紫外線硬化型組成物を用いた場合には、各種の問題が生じる。その代表例としては、粘度が低いため、必要とする0.1 mm程度の均一な厚膜を得ることが困難であること、また、0.1 mm程度の厚膜が調製できた場合においても、アクリレート系紫外

線硬化型組成物の場合は、十分な硬化性を確保するために、紫外線照射量の増加や光重合開始剤使用量の増量を必須とすること、等を挙げることができる。これらは、生産性の低下原因や情報記録媒体基板の劣化原因となり、製造的観点においても欠点となる問題点である。

その中でも特に、光重合開始剤の使用量を増やした場合には、ほとんどの場合、組成物硬化後の硬化膜中で、光重合開始剤の未反応物量あるいは副生成物残存量が増加し、多くの光重合開始剤が芳香族環を構造として持つことに起因して、光透過層中の芳香族環に起因する $\lambda = 400\text{ nm}$ 近傍の光に対する光吸収率が増加する。この現象により、 $\lambda = 400\text{ nm}$ 近傍の光透過率が減少し、情報記録媒体の記録および再生の挙動は不安定ないしは不可能となる。このことは、情報記録媒体の本質的機能に関連した特性的観点における欠点であって、現状、改良が要請されている大きな問題点である。

発明の開示

本発明はかかる状況に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、 $\lambda = 400\text{ nm}$ 近傍の光、特に青紫色半導体レーザー光を照射光源として使用するにあたって情報記録媒体への情報の記録または再生を可能とする方法を提供することである。そのために、該レーザー光に対する光透過率が高率（85%以上）である光透過層とすると共に、その光透過層を形成する紫外線硬化型組成物として、従来型の光重合開始剤を使用することが通常であるアクリレート系化合物を主成分とするのではなく、アクリレート系以外の化合物を主成分とする組成物とするものであり、さらには、その光透過層を有する情報記録媒体とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、紫外線硬化型組成物中に、化合物自体が光重合開始機能を持つため、光重合開始剤の使用を必要としない光重合性化合物であるマレイミド化合物を含有させて組成物と成すと共に、それからなる硬化膜を用いて光透過層とすることにより、波長 $370\sim 430\text{ nm}$ に発振波長を有する青紫色レーザー光に対して高い透過率を有することになって情報の記録または再生を可能とする光透過層を得ることができること、さらには、製造技術的な欠点を解決しながら前記光透過層を有した情報記録媒体を

得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の第一の態様は、基板上に少なくとも反射膜と情報記録層および紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層を有する情報記録媒体に、発振波長が370～430nmのレーザー光を照射して行う情報記録媒体への記録または再生方法において、前記紫外線硬化型組成物が、マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物を含有する紫外線硬化型組成物であることを特徴とする情報記録媒体への記録または再生方法である。

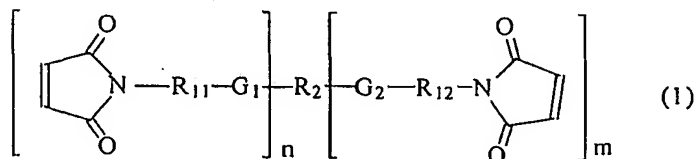
本発明で使用するマレイミド化合物は、それ自体で硬化膜を形成することができる光重合開始機能も持つため、通常の光重合開始剤を添加する必要がなく、光重合開始剤に起因する370～430nmの波長領域の吸収を低減することができる。

また、前記紫外線硬化型組成物は、アクリレート基を含む化合物を含有していてもよい。

種々のアクリレート化合物を組み合わせることは、硬化膜に対し各種の特性付与や機能性向上などを可能とし、非常に有効である。また組み合わせることにより、要求性能を満たすための原料選択と決定などに対する自由度が大きくなる。

さらに、組み合わせるアクリレート化合物の種類や性状およびその他製造条件等の必要性から、光重合開始剤・その他を、光透過層の特性を満足させる範囲内で、併用することが可能である。

また、第一の態様において、前記マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物が、下記一般式(1)



(式中、mおよびnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nは6以下の整数である。R₁₁およびR₁₂は、各々独立して、脂肪族基または芳香族基から

なる炭化水素結合を表わす。 G_1 および G_2 は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合の何れかを表わす。 R_2 は、脂肪族基または芳香族基が (a) エーテル結合、(b) エステル結合、(c) ウレタン結合および (d) カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合で結ばれた平均分子量 40 ~ 100,000 の (A) (ポリ) エーテル連結鎖または (ポリ) エーテル残基、(B) (ポリ) エステル連結鎖または (ポリ) エステル残基、(C) (ポリ) ウレタン連結鎖または (ポリ) ウレタン残基あるいは (D) (ポリ) カーボネート連結鎖または (ポリ) カーボネート残基を表わす) で表わされる化合物であってもよい。

また、第一の態様において、前記マレイミド基を分子中に 2 個以上有する化合物が、前記一般式 (1) において、 R_{11} および R_{12} としては、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基および④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合であり、 G_1 および G_2 としては、各々独立して、 $-COO-$ または $-OCO-$ で表わされるエステル結合であり、 R_2 としては、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基および⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの有機基が (a) エーテル結合および (b) エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合で結ばれた平均分子量 100 ~ 100,000 の (A) (ポリ) エーテル連結鎖または (ポリ) エーテル残基あるいは (B) (ポリ) エステル連結鎖または (ポリ) エステル残基である化合物であってもよい。

本発明の第二の態様は、前記紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層を有し、かつ、発振波長が 370 ~ 430 nm のレーザー光を照射して記録または再生を行う情報記録媒体において、前記紫外線硬化型組成物が、マレイミド基を分子中に 2 個以上有する化合物を含有する紫外線硬化型組成物であることを特徴とする情報記録媒体である。

また、前記紫外線硬化型組成物が、アクリレート基を含む化合物を含有しているてもよい。

また、第二の態様の情報記録媒体において、前記マレイミド基を分子中に 2 個

以上有する化合物が、前記一般式（１）で表わされる化合物であってもよい。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する光透過層形成用の紫外線硬化型組成物は、既に述べたように、それ自体に光重合開始機能を有する化合物であって、光重合反応において、光重合開始剤の使用を必要としない。そのため、多くの光重合開始剤が持つ芳香族環の影響を受けることが無く、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 付近での透過率を低下させる原因を完全に排除することができ、高透過率を確保できる。

本発明で使用する上記マレイミド化合物は、特開平 11-124403 号公報やその他公知の技術を利用することにより、合成して得ることができる。

本発明における光透過層の形成に使用する紫外線硬化型組成物であるマレイミド化合物は、一般式（１）の構造を採ることが好ましい。この構造とすることにより、塗布・コーティングに適した塗料状態組成物を容易に調製可能とするからである。

マレイミド化合物は、構造的に芳香族環を含んでいてもよいが、その含有率は少ない方が好ましい。すなわち、光透過率をより向上させるためには、マレイミド化合物を合成する際に原料を選択することが好ましい。

これは、既に述べたように、一般的な光重合開始剤を使用した場合にそれに含まれる芳香族環に起因して、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 近傍の光が吸収されて光透過率を低下させるのと同様に、重合性化合物自体に芳香族環が含まれた場合にも同じ悪影響が生じると想定されるからである。芳香族環存在量を極力少なくした構造のマレイミド化合物を調製して光透過層用の紫外線硬化型組成物とすることは、光透過層の高透過率を確保するために有効である。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物はマレイミド化合物を主成分とし、アクリレート化合物およびその他成分を従成分とするものが好ましい。

ここで、マレイミド化合物とアクリレート化合物とを組み合わせることは、必須条件ではなく、マレイミド化合物単独でも組成物成分とすることができる。

ただし、硬化膜に対する各種の特性付与や機能性向上（例えば、粘度の最適化や基板への接着性向上）などを目的として、種々のアクリレート化合物を組み合

わせることは非常に有効である。そしてそれは結果的に、要求性能を満たすための原料選択と決定などに対する自由度を大きくすることにもなる。

さらに、組み合わせるアクリレート化合物の種類や性状およびその他製造条件等の必要性から、光重合開始剤・その他を、光透過層の特性を満足させる範囲内で、併用することが可能である。

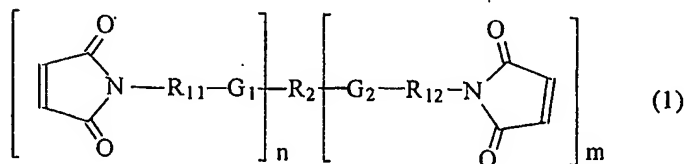
本発明で使用する紫外線硬化型組成物を調製するときにマレイミド化合物と組み合わせるアクリレート化合物としては、公知慣用の各種アクリレート化合物を使用することができる。すなわち、後述するように、単官能ないし多官能の（メタ）アクリレート化合物類であって、プレポリマーやオリゴマーないしはモノマーいずれの状態であっても良く、それぞれ単独または２種以上を併用して用いることができる。

上記の化合物類を用いて調製したマレイミド化合物含有の紫外線硬化型組成物を使用し、予め調製した反射膜もしくは反射膜と情報記録層を備えた基板上に、光透過層を塗布・製膜し、その後それを公知慣用の紫外線硬化技術にて硬化させて光透過層と成すことにより、目的の情報記録媒体を得ることができる。

このことはすなわち、 $\lambda = 370 \sim 430 \text{ nm}$ の青紫色半導体レーザー光を照射光源とする光ディスクシステム等において、情報の記録または再生を行う方法を提供することであり、同時に、前記システム等で使用可能な情報記録媒体、すなわち、高記録密度・光ディスク等を提供することである。

以下に本発明を具体的に説明する。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物は、マレイミド基を分子中に２個以上含む化合物（以下、マレイミド誘導体と称す。）を含有することを特徴とするが、好ましくは下記一般式（１）で表わされる構造のものである。



(式中、 m および n は、各々独立した1～5の整数を表わすが、 $m+n$ は6以下の整数である。 R_{11} および R_{12} は、各々独立して、脂肪族基または芳香族基からなる炭化水素結合を表わす。 G_1 および G_2 は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合の何れかを表わす。 R_2 は、脂肪族基または芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合および(d)カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量40～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基あるいは(D)(ポリ)カーボネート連結鎖または(ポリ)カーボネート残基を表わす。)

一般式(1)の化合物において特に、 R_{11} および R_{12} は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基および④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合であり、 G_1 および G_2 は各々独立して $-COO-$ または $-OCO-$ で表わされるエステル結合であり、 R_2 が、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基および⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合および(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基あるいは(B)(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基であることがより望ましい。

R_{11} および R_{12} の具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロ

ヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2, 2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖または側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

R_2 は、連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

R_2 を表わす連結鎖または残基を具体的に示すと、例えば、(a) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40~100, 000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールから構成される連結鎖または残基：

(b) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40~100, 000の(ポリ)エステル(ポリ)オールから構成される連結鎖または残基：

(c) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40~100, 000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールとジ乃至ヘキサーカルボン酸(以下、ポリカルボン酸と略記する)とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸[(ポリ)エーテル(ポリ)オール]エステルから構成される連結鎖または残基：

(d) 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合およびエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40~100, 000の(ポリ)エステル(ポリ)オールとポリカルボン酸

とをエステル化して得られる末端がポリカルボン酸残基である（ポリ）カルボン酸〔（ポリ）エステル（ポリ）オール〕エステルから構成される連結鎖または残基：

（e）直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリーリ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～40,000の（ポリ）エポキシドを開環して得られる連結鎖または残基：

（f）直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリーリ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の（ポリ）エーテル（ポリ）オールと有機（ポリ）イソシアネートとをウレタン化した（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネートから構成される連結鎖または残基：

（g）直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリーリ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の（ポリ）エステル（ポリ）オールと有機（ポリ）イソシアネートとをウレタン化した（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネートから構成される連結鎖または残基：

（h）直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリーリ基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量40～100,000の（ポリ）エーテル（ポリ）オールの炭酸エステルから構成される連結鎖または残基：

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基（a）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テト

ラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。

さらに、上記の連結鎖 (a) を構成する (ポリ) エーテル (ポリ) オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基 (b) を構成する (ポリ) エステル (ポリ) オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、あるいはエチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル (ヘキサグリセリンのテ

トラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基(c)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸[(ポリ)エーテル(ポリ)オール]エステルとしては、例えば、(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きポリカルボン酸と、(2)上記(a)で示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化で得られる末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸[(ポリ)エーテル(ポリ)オール]エステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基(d)を構成する末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸[(ポリ)エステル(ポリ)オール]エステルとしては、例えば、(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸の如きジ乃至ヘキサーカルボン酸と、(2)上記(b)に示した(ポリ)エステル(ポリ)オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である(ポリ)カルボン酸[(ポリ)エステル(ポリ)オール]エステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基(e)を構成する(ポリ)エポキシドとしては、例えば、(メチル)エピクロルヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールFおよびそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；(メチル)エピクロルヒ

ドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと（メチル）エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸またはピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオールのグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記連結鎖または残基（f）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（または2, 6）ジイソシア

ネット、1, 3-（イソシアネートメチレン）シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートと、（ポリ）エーテル（ポリ）オールとのウレタン化反応によって得られる（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物等が挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。

さらに、ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基（g）を構成する（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、連結鎖（a）で掲げたポリイソシアネートと、（ポリ）エステル（ポリ）オールとのウレタン化で得られる（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ポリイソシアネートと反応に用いる（ポリ）エステル（ポリ）オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオ

ペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、 ϵ -カプロラクトン変性物、 γ -ブチロラクトン変性物、 δ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；アジピン酸やダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールやメチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の連結鎖または残基（h）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては上記（a）記載の（ポリ）エーテル（ポリ）オールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

（ポリ）エーテル（ポリ）オールとの炭酸エステル化に用いられる化合物としては、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルまたはフォスゲン等が挙げられる。また、エポキシドと二酸化炭素の交互重合によってもポリカーボネート化することができるが、これらに限定されるものではない。

これらの中でも、 R_2 は、（1）①炭素数2～24直鎖アルキレン基、②炭素数2～24分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素数2～24アルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基および⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が（a）エーテル結合および（b）エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100～100,000の（A）（ポリ）エーテル連結鎖または（ポリ）エーテル残基あるいは（B）（ポリ）エステル連結鎖または（ポリ）エステル残基が好ま

しく、中でも特に、(2) ①炭素数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基および／または④アリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基あるいは(3) ①炭素数2～24の直鎖アルキレン基、②炭素数2～24の分枝アルキレン基、③水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基および／または④アリール基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基が好ましい。

本発明で使用するマレイミド化合物含有紫外線硬化型組成物は、紫外線硬化性が適切でなくてはならない。その為に、 R_{11} および R_{12} は、炭素数1～5のアルキレン基、 G_1 および G_2 は $-COO-$ または $-OCO-$ で表わされるエステル結合、 R_2 は、①炭素原子数2～6の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2～6の分枝アルキレン基および／または③水酸基を有する炭素原子数2～6のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる平均分子量100～1000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基であるマレイミド誘導体が特に望ましい。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物調製に際しては、単官能(メタ)アクリレートや多官能(メタ)アクリレートを重合性モノマー成分として用いることができる。これらは各々、単独または2種以上併用して使用することができる。

使用できる重合性モノマーとしては例えば以下のものが挙げられる。単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、テトラヒドロフルフリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の如き基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、多官能（メタ）アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレンジグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、トリプロピレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール等のジアクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジまたはトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミドまたはN-ヒドロキシエチルアクリルアミドおよびそれらのアルキルエーテル化合物等も使用できる。

更に、重合性モノマーと同様に併用できるものとしては、重合性オリゴマーとしてポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート等があるが、これらに限定されるものではない。

金属薄膜を主体とする情報記録層へのより高い密着性を得るに当たっては、リン酸またはその誘導体からなる骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を組成物中に含める様にし、硬度をより高めるためには、より多数の（メタ）アクリロイル基を1分子中に有する（メタ）アクリレート化合物を含める様に、弾性率等の調節には、重合性オリゴマーの様な比較的高分子の重合成分を含めたりすることが出来る。

本発明で使用するマレイミド誘導体は光重合開始機能を有している為、基本的には、光開始剤を使用しない。但し、本発明の効果を損なわない範囲内で、硬化性その他を勘案して、通常用いられる光開始剤を用いても良いがその量は5部以下とし、望ましくは2部以下とする。光開始剤としては、例えばベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンジル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が挙げられる。また、分子内開裂型光重合開始剤である、ベンゾイルエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-プロパン-1-オン等を用いても良く、更に水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタロフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も用いることができる。

上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p

ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、N，Nージメチルベンジルアミンおよび4，4'ービス（ジエチルアミノ）ペンゾフェノン等の、重合性成分と付加重合反応を起こさないアミン類を併用することもできる。勿論、上記光重合開始剤や増感剤は、硬化型成分への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

本発明で使用する組成物は、表面張力を調整して塗布される基板との親和性を増し、硬化膜を平滑にする目的で界面活性剤を使用することができる。使用できる界面活性剤としては、レベリング剤として使用されている界面活性剤、変性シリコーン、アクリル系共重合体、フッ素系界面活性剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明で使用する組成物に併用可能な消泡剤、可塑剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、カップリング剤等は、公知慣用であればいかなるものも、その硬化性、硬化膜特性を損なわない範囲において特に制限なく使用することができる。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物としては、常温～40℃において、液状であるものを用いるのが好ましい。溶媒は用いないのが好ましく、用いたとしても極力少量に止めるのが好ましい。また、前記組成物を厚膜にて使用する場合は100～2500mPa・sとなるように調製するのがよい。また、調整にあつては組成物そのものの物性および硬化膜の物性を情報記録媒体に適したものとなるように化学組成を適宜選択する。

上記調製および選択の基準としては、情報記録層に記録された情報の変質、即ちビットに異常が生じないことを大前提として、例えば、塗布温度条件下で、組成物中の成分が結晶化したり相分離したりすることがないこと、短時間に平滑で均一な湿潤表面を与えるレベリング性を有していること、塗布表面を腐蝕や劣化させる原因物質やイオンを極力含まないこと、硬化阻害の一因となる気体の溶解度が極力小さいこと、組成物が硬化前でも硬化後でも紫外線を出るだけ高率で透過する透明性があること、同硬化膜の弾性率が特定範囲に入る様にすること、同硬化膜の透湿度が極力小さくなる様にすること、同組成物の硬化後の収縮率が極力小さくなる様にすること、そしてこれらの各評価項目での測定値が、絶対値

として優れており、かつ常態時と、高温高湿長時間被曝時とでそれら各絶対値間の変化が極力小さいこと等が挙げられる。これら基準を全て満足するか、出来るだけ多く満足する様に、紫外線硬化型組成物を調製する。

次に、本発明の情報記録媒体の実施形態を好ましい態様に基づいて説明する。

まず、情報記録層および反射膜を有する円盤状プラスチック基板、或いは記録情報に対応する凹凸の上に反射膜が積層された円盤状プラスチック基板1枚を準備する。

次いで、前記一般式(1)で示される化合物を必須成分且つ主成分とし、他に2以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート或いは1つの(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートを成分とし、必要に応じて少量の光重合開始剤を使用して組成物を調製する。

前記組成物を前記円盤状プラスチック基板上に情報記録層或いは金属膜を覆うように塗布し、紫外線照射して前記組成物を硬化させ、光透過層を形成し、光ディスク状の情報記録媒体を作製する。

上記紫外線照射の方式としては、一般的な連続光照射以外に、閃光照射方式を使用してもよい。ランプは、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等が使用できる。紫外線の照射量は、 $500 \sim 20000 \text{ J/m}^2$ の範囲が好ましい。

本発明の情報記録媒体における光透過層の厚みは、通常 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度に設定するが、硬化膜の厚みは、直接、光透過率に影響を及ぼすため、十分に管理することが必要である。

本発明の情報記録媒体における光透過層は、使用するレーザー光に対する光透過率が85%以上であることが望ましい。光透過率が85%よりも小さいと、レーザー光の反射光強度が弱まり、光ディスクとしての信頼性が低下することになる。

次に、本発明の情報記録媒体への記録または再生方法について説明する。

情報記録媒体への記録または再生は、発振波長が $370 \sim 430 \text{ nm}$ である青色レーザー光を照射することにより行う。

実施例

次に実施例（実験例）を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実験例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「質量部」を表す。

実験例 1

特願平 11-124403 号に記載の方法にて、マレイミド酢酸とポリプロピレングリコール（分子量 1000）を用いて合成した、ポリプロピレングリコール—2 マレイミドアセタートを紫外線硬化型材料とした。

実験例 2

上記実験例 1 において、ポリプロピレングリコール—2 マレイミドアセタートの代わりに、特願平 11-124403 号に記載の方法にて、マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコール（分子量 650）を用いて合成した、ポリテトラメチレンエーテルグリコール—2 マレイミドアセタートを紫外線硬化型材料とした。

実験例 3（光重合開始剤・不使用）

特開平 11-124403 号に記載の方法にて、マレイミド酢酸とポリプロピレングリコール（分子量 1000）を用いて合成した、ポリプロピレングリコール—2 マレイミドアセタートを 80 部、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 20 部を 60℃で 1 時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。

実験例 4（光重合開始剤・不使用）

上記実験例 3 において、ポリプロピレングリコール—2 マレイミドアセタートの代わりに、特開平 11-124403 号に記載の方法にて、マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコール（分子量 650）を用いて合成した、ポリテトラメチレンエーテルグリコール—2 マレイミドアセタートを 80 部、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 20 部を 60℃で 1 時間混合溶解し、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。

実験例 5（光重合開始剤＝1 部・使用）

上記実験例 4 において、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 19 部、ベンジルジメチルケタール 1 部とした以外は実験例 3 と同様

に紫外線硬化型組成物を作製した。

実験例 6（光重合開始剤＝5 部・使用）

上記実験例 3 において、ポリプロピレングリコールジー 2 マレイミドアセタートを 75 部、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 20 部、ベンジルジメチルケタール 5 部とした以外は実験例 3 と同様にした。

比較実験例 1（従来型のアクリレート系のみからなる紫外線硬化型組成物、光重合開始剤＝5 部・使用）

ビスフェノール A 型エポキシアクリレート（ユニディック V-5500 [大日本インキ化学工業製]）40 部、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート 55 部、ベンジルジメチルケタール 5 部を 60℃で 1 時間混合溶解し淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を作製した。

上記の実験例 1～実験例 6 および比較実験例 1 で作製した各材料もしくは各組成物を用いて、以下の試験方法 1 および試験方法 2 により、紫外線照射による組成物の硬化性および硬化膜の光透過率を評価した。結果は表 1 にまとめて示した。

<試験方法 1：硬化性>

情報記録媒体製造時における生産性低下を生じさせないことの代表的確認項目として、組成物硬化工程における硬化性（硬化のために照射する紫外線量）を評価した。

組成物の金属薄膜としてアルミニウムを 100 nm の膜厚に形成した直径 12 cm の円盤状ポリカーボネート基板に、上記組成物の約 2 g をディスペンサにてほぼ円形状になるように滴下し、その後、スピンコーターにて膜厚が約 100 μ m になるよう、1000 min^{-1} で数秒間回転させて、塗布した。次いでアイグラフィックス株式会社製 UV メーター（UVPF-36）を用い、紫外線強度 5000 W/m^2 に調整した集光型高圧水銀ランプ（コールドミラー付き、ランプ 120 W/cm ）を設置したベルトコンベア式紫外線照射装置を用い、硬化が完了する最低の紫外線照射量（ J/m^2 ）を測定した。硬化の完了は、メタノールを含浸させたワイプを用い膜表面を擦るメタノールワイプ試験で表面の硬化性を、鉛筆を用いた引っ掻き試験で内部硬化性を確認した。メタノールワイプ試験で

は膜表面に擦った跡が残らない点を、鉛筆引っ掻き試験（鉛筆硬度＝2Bを使用）では膜に傷が生じない点を硬化完了として、そこでの最低紫外線照射量をそれぞれ表面硬化性、厚膜硬化性の指標とした。

<試験方法2：硬化膜透過率測定>

ガラス板上に上記組成物の約2gをディスペンサにてほぼ円形状になるように滴下し、その後、スピンコーターにて膜厚が約100 μ mになるよう、1000 min^{-1} で数秒間回転させて、塗布した。次いでアイグラフィックス株式会社製UVメーター（UVPF-36）を用い、紫外線強度5000 W/m^2 に調整した集光型高圧水銀ランプ（コールドミラー付き、ランプ120 W/cm ）を設置したベルトコンベア式紫外線照射装置を用い、紫外線照射量5000 J/m^2 を照射した。硬化後ガラス基板より硬化膜を剥がし、これをサンプルとして、島津製作所製紫外・自記分光光度計UV-3100を用い、波長 $\lambda=400\text{nm}$ における硬化膜の透過率を測定した。

ここで、光透過率に関しては、レーザー光の値として、分光光度計による値で近似することができる。

表1

項目 (単位)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	表面硬化性 (J/m^2)	厚膜硬化性 (J/m^2)	硬化膜光透過率 (%)
実験例1	2000	250	750	90
実験例2	1800	250	750	90
実験例3	900	300	800	88
実験例4	900	300	800	88
実験例5	900	200	600	85
実験例6	900	150	400	70
比較実験例1	1100	800	800	48

表1から明らかなように、実験例1～実験例6の各材料もしくは各組成物は、比較実験例1の従来型の重合性化合物としてアクリレート系化合物のみからなる

組成物に比較して、同等以上の硬化性を示し、製造時において、例えば硬化性により、生産性を低下させることはないと判断された。

また、硬化膜の $\lambda = 400 \text{ nm}$ における光透過率は、実験例 1 および実験例 2 では 90%、実験例 3 および実験例 4 では 88%、通常の光重合開始剤を 1 部添加した実験例 5 では 85%であって、いずれも優れた特性を有することが判る。

これに対して、通常の光重合開始剤を 5 部添加した実験例 6 の光透過率は 70%へと低下し、さらに、従来型のアクリレート系のみからなる組成物組成である比較実験例 1 の光透過率は 48%であって非常に低いものであった。このことから、光重合開始剤は低添加量であれば使用可能であるが、例えば、5 部以上では光透過率が 70%以下となることが予想され使用に適さない。

また、光重合開始剤の種類と量を同一にして、マレイミド誘導体含有組成物と従来型アクリレート化合物のみからなる組成物とで比較した、実験例 6 と比較実験例 1 との比較から、マレイミド誘導体に代えることのみで、光透過性が 48%から 70%へと格段に向上するのが判る。

以上のことから、実験例 1 ～実験例 5 の各材料もしくは各組成物を用いて光透過層とし、その光透過層を有する情報記録媒体を調製提供することが、 $\lambda = 370 \sim 430$ の発振波長にある青紫色レーザー光を照射光とする光ディスクシステム等での、情報の記録または再生を行う方法を与え得るものであることが判った。

次に、情報記録媒体の作製についてその一例を以下に説明する。

基板上に情報記録層および反射膜をこの順に有する円盤状プラスチック基板、或いは記録情報に対応する凹凸の上に反射膜が積層された円盤状プラスチック基板 1 枚を準備する。

次いで、前記一般式 (1) で示される化合物を必須成分且つ主成分とし、他に 2 以上の (メタ) アクリロイル基を有する多官能 (メタ) アクリレート或いは 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する多官能 (メタ) アクリレートを成分とし、必要に応じて少量の光重合開始剤を使用して組成物を調製する。

前記組成物を前記円盤状プラスチック基板上に情報記録層或いは金属膜を覆うように塗布し、紫外線照射して前記組成物を硬化させ、光透過層を形成し、光デ

ディスク状の情報記録媒体を作製する。

上記紫外線照射の方式としては、一般的な連続光照射以外に、閃光照射方式を使用してもよい。ランプは、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等が使用できる。紫外線の照射量は、 $500 \sim 20000 \text{ J/m}^2$ の範囲が好ましい。

情報記録媒体における光透過層の厚みは、通常 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度に設定するが、硬化膜の厚みは、直接、光透過率に影響を及ぼすため、十分に管理することが必要である。

また、情報記録媒体における光透過層は、使用するレーザー光に対する光透過率が85%以上であることが望ましい。光透過率が85%よりも小さいと、レーザー光の反射光強度が弱まり、光ディスクとしての信頼性が低下することになる。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物を用いた場合、光透過率が高いため、優れた情報記録媒体が得られる。

次に情報記録媒体への記録または再生方法について以下に説明する。

情報記録媒体への記録または再生は、発振波長が $370 \sim 430 \text{ nm}$ である青紫色レーザー光を光透過層側から照射することにより行う。

ディスク基板上に情報に対応する凹凸を予め形成し、この上に反射膜を設けて、反射膜上に光透過層を形成した情報記録媒体は、発振波長 $370 \sim 430 \text{ nm}$ の青紫色レーザー光を照射して再生専用に使われる。一方ディスク基板上に形成した反射膜上に情報記録層を設け、該記録層上に光透過層を形成した情報記録媒体は、青紫色レーザーを照射して記録及び再生に使われる。

情報記録層としては、相変化型記録層、光磁気記録層、有機色素型記録層等、公知の記録再生用の情報記録層を用いることができる。

本発明で使用する紫外線硬化型組成物を用いた場合、光透過率が非常に高いため、上述のような青紫色レーザー光を用いても、情報記録媒体への記録および再生は高効率で行われる。

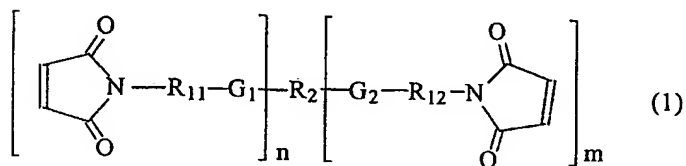
産業上の利用可能性

本発明で開示したマレイミド化合物を含有する紫外線硬化型組成物を使用した光透過層とそれを有する情報記録媒体とを調製することで、重合性化合物がアクリレート系のみからなる従来型の紫外線硬化型組成物に比較して膜硬化性等の製造技術的な面での改善を図れると共に、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 近傍における光透過率が高率な情報記録媒体を提供することができる。

これにより、青紫色レーザー光を照射光源として使用する光ディスクシステム等における、情報の記録または再生を行う方法を与えることができ、同時に、高記録密度化を達成した情報記録媒体を実現させることができる。

請求の範囲

1. 基板上に少なくとも反射膜と情報記録層および紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層を有する情報記録媒体に、発振波長が370～430nmのレーザー光を照射して行う情報記録媒体への記録または再生方法において、前記紫外線硬化型組成物が、マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物を含有する紫外線硬化型組成物であることを特徴とする情報記録媒体への記録または再生方法。
2. 前記紫外線硬化型組成物が、アクリレート基を含む化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の情報記録媒体への記録または再生方法。
3. 前記マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物が、下記一般式(1)



(式中、mおよびnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nは6以下の整数である。R₁₁およびR₁₂は、各々独立して、脂肪族基または芳香族基からなる炭化水素結合を表わす。G₁およびG₂は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合の何れかを表わす。R₂は、脂肪族基または芳香族基が(a)エーテル結合、(b)エステル結合、(c)ウレタン結合および(d)カーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量40～100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基、(B)(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基、(C)(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基あるいは(D)(ポリ)カーボネート連結鎖または(ポリ)カーボネート残基を表わす)で表わされる化合物である請求の範囲第1項または第2項記載の情報記録媒体への記録または再生方法。

4. 前記マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物が、前記一般式(1)において、 R_{11} および R_{12} としては、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基および④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合であり、 G_1 および G_2 としては、各々独立して、 $-COO-$ または $-OCO-$ で表わされるエステル結合であり、 R_2 としては、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基および⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基が(a)エーテル結合および(b)エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた平均分子量100~100,000の(A)(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基あるいは(B)(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基である化合物である請求の範囲第1項または第2項に記載の情報記録媒体への記録または再生方法。

5. 前記紫外線硬化型組成物の硬化膜からなる光透過層を有し、かつ、発振波長が370~430nmのレーザー光を照射して記録または再生を行う情報記録媒体において、前記紫外線硬化型組成物が、マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物を含有する紫外線硬化型組成物であることを特徴とする情報記録媒体。

6. 前記紫外線硬化型組成物が、アクリレート基を含む化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第5項記載の情報記録媒体。

7. 前記マレイミド基を分子中に2個以上有する化合物が、請求の範囲第3項記載の一般式(1)で表わされる化合物である請求の範囲第5項記載の情報記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G11B7/004, G11B7/24, C08F22/40, C08F220/10, C08F299/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G11B7/00-7/013, G11B7/24, C08F22/40, C08F220/10, C08F299/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-191240 A (Sony Corporation), 13 July, 1999 (13.07.99), Par. Nos. [0069] to [0071] (Family: none)	1-7
Y	EP 878482 A1 (Dainippon Ink & Chemicals), 18 November, 1998 (18.11.98), Full text & JP 11-124403 A	3, 4, 7
Y	JP 4-202514 A (Sekisui Fine Chem. K.K.), 23 July, 1992 (23.07.92), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 4-272976 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 September, 1992 (29.09.92), Par. Nos. [0003], [0014], [0017], [0042] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed


"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2001 (27.11.01)Date of mailing of the international search report
11 December, 2001 (11.12.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G11B7/004, G11B7/24, C08F22/40, C08F220/10, C08F299/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G11B7/00-7/013, G11B7/24, C08F22/40, C08F220/10, C08F299/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-191240 A (ソニー株式会社) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 段落番号【0069】-【0071】 (ファミリーなし)	1-7
Y	EP 878482 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 18. 11月. 1998 (18. 11. 98) 全文 & JP 11-124403 A	3, 4, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	27. 11. 01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 殿川 雅也  印 5D 9646 電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-202514 A (積水ファインケミカル株式会社) 23. 7月. 1992 (23. 07. 92) 全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 4-272976 A (日立化成工業株式会社) 29. 9月. 1992 (29. 09. 92) 段落番号【0003】, 【0014】, 【0017】, 【0042】 (ファミリーなし)	1-7